

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-42653

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月14日

G 03 C 11/00

3 0 3

7267-2H

G 03 F 1/72

3 3 1

7267-2H

G 03 F 7/00

F-6906-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型ホトレジスト用剥離液

⑯ 特 願 昭62-199468

⑰ 出 願 昭62(1987)8月10日

⑱ 発 明 者	小 林 政 一	神奈川県川崎市中原区上平間1700-216
⑱ 発 明 者	脇 屋 和 正	神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12
⑱ 発 明 者	清 水 昭 宏	神奈川県高座郡寒川町岡田995
⑱ 発 明 者	田 中 初 幸	神奈川県高座郡寒川町一之宮1578-12
⑱ 発 明 者	中 山 寿 昌	神奈川県平塚市高村26番地 高村団地26-404
⑲ 出 願 人	東京応化工業株式会社	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
⑳ 代 理 人	弁理士 阿 形 明	

明 細 書

1 発明の名称 ポジ型ホトレジスト用剥離液

2 特許請求の範囲

1 (A)ジメチルスルホキシドを主成分とし、かつ  
(B)ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、  
ジエチレングリコールジアルキルエーテル、γ-  
ブチロラクトン及び1,3-ジメチル-2-イミダ  
ゾリジノンの中から選ばれた少なくとも1種の溶  
剤1~50重量%及び(C)含酸素有機ヒドロキシ  
化合物溶剤0.1~5重量%を含有して成るポジ型  
ホトレジスト用剥離液。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なポジ型ホトレジスト用剥離液に  
関するものである。さらに詳しくいえば、本発明  
は、ICやLSIなどの半導体素子の製造に好適で  
比較的低温においても剥離性に優れる上に、アル  
ミニウムなどの金属層を腐食せず、しかも人体に

対する毒性の少ないポジ型ホトレジスト用剥離液  
に関するものである。

従来の技術

ICやLSIなどの半導体素子の製造においては、  
通常、まずシリコンウエハーなどの基板に酸化  
膜などの薄膜を形成し、次いでその表面にホトレ  
ジストを均一に塗布して感光層を設けたのち、露  
光及び現像処理してレジストパターンを形成し、  
続いてこのレジストパターンをマスクとして下層  
部の酸化膜などの薄膜を選択的にエッチングした  
のち、ホトレジストを完全に除去する工程がとら  
れている。

従来このホトレジストの除去に使用される剥離  
液としては、全炭素原子数10~20のアルキル  
ベンゼンスルホン酸と沸点150℃以上の非ハロゲ  
ン化芳香族炭化水素系溶剤との混合液(特開昭51  
-72503号公報)、ジメチルまたはジエチルス  
ルホキシドと有機スルホンとから成る混合液(特開  
昭57-84456号公報)、全炭素原子数10~20  
の表面活性アルキルアリアルスルホン酸と全炭素

原子数6～9の向水性芳香族スルホン酸と沸点150℃以上の非ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤との混合液（米国特許第4165294号明細書）、有機スルホン酸及び1,2-ジヒドロキシベンゼンに極性又は非極性有機溶剤を添加したもの（ヨーロッパ公開特許第0119337号明細書）などが提案されている。

しかしながら、これらの剥離液は、人体に対する毒性が少ない点では好ましいが、ホトレジストに対する剥離能力については必ずしも十分ではない。特に半導体素子の製造過程で、例えば高温にさらされたり、エッチング処理の際に強い酸溶液や、プラズマのような酷な、化学的環境にさらされ、変質したホトレジストに対しては剥離性が低いという欠点を有しているため、実用性に乏しく、また半導体素子の製造工程で使用されるアルミニウムなどの金属層に対する防食効果も低いという欠点がある。

さらに、従来の剥離液においては、通常ホトレジストを剥離処理する際の温度が100℃以上でな

いと実用的な剥離性を示さないため、剥離液の揮発量が多くて、経時的に組成変化を生じるのを免れず、剥離液を安定に使用できないという欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来のホトレジスト用剥離液が有する欠点を克服し、従来よりも低い処理温度においても剥離性に優れる上に、アルミニウムなどの金属層を腐食せず、しかも人体に対する毒性の少ないポジ型ホトレジスト用剥離液を提供することを目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有するポジ型ホトレジスト用剥離液を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ジメチルスルホキシドを主成分とし、特定の溶剤を所定の割合で含有して成るものが、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)ジメチルスルホキシドを主成分とし、かつ(B)ジエチレングリコールモノ

アルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの中から選ばれた少なくとも1種の溶剤1～50重量%及び(C)含窒素有機ヒドロキシル化合物、溶剤0.1～5重量%を含有して成るポジ型ホトレジスト用剥離液を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の剥離液は、主成分の(A)成分として、ジメチルスルホキシドを含有し、かつ(B)成分として、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの中から選ばれた少なくとも1種の溶剤を、(C)成分として含窒素有機ヒドロキシル化合物溶剤を含有することを特徴とするものである。

前記(B)成分のジエチレングリコールモノアルキルエーテル及びジアルキルエーテルにおけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などを挙げることができる。

(C)成分の含窒素有機ヒドロキシル化合物溶剤については、分子中に窒素原子を含む有機ヒドロキシル化合物であればよく、特に制限はないが、好ましいものとしては、N-ヒドロキシアルキル置換のアミン及び含窒素複素環化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えばモノエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、1-(3-ヒドロキシプロピル)-2-ピロリドン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、3-(1-ピロリジニル)-1,2-プロパンジオール、2-ピペリジンメタノール、N-メチル-3-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、N-メチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-4-ピペリジノール、1-ピペリジンエタノールなどを挙げることができる。これらの含窒素有機ヒドロキシル化合物溶剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用い

てもよい。

本発明の剥離液における各成分の含有量については、(A)成分は50重量%以上、特に70重量%以上含有することが好ましく、この量が50重量%未満では剥離性が著しく劣り、好ましくない。(B)成分は1~50重量%、好ましくは10~30重量%の割合で含有することが必要で、この量が1重量%未満では剥離液の凝固点が高くなつて実用上不利となるし、一方50重量%を超えると剥離性が低下する。さらに、(C)成分は0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%の割合で含有することが必要で、この量が0.1重量%未満では剥離性に劣るし、また5重量%を超えるとアルミニウムなどの金属層が腐食されやすくなる。

本発明の剥離液は、シリコンウエハーなどの基板上に形成されたホトレジスト膜に60~100℃の温度で接触させることにより、ホトレジスト膜を容易に剥離することができ、従来の剥離液の処理温度である90~130℃に比べ、低い温度で処理することができる。このため、本発明の剥離液

は処理中の揮発量が少なく、剥離液の成分組成の変化も少ないため制御性の高い、安定な剥離処理ができる。

#### 発明の効果

本発明の剥離液は、100℃以下の温度においても剥離性に優れ、特にか酷な化学的環境にさらされ、変質したホトレジストに対しても容易に剥離することができ、かつアルミニウムなどの金属層を腐食せず、しかも健康管理や廃水処理に対する配慮が不要になるため半導体素子の製造用として好適である。

#### 実施例

次に実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、各例中の剥離性及び耐食性は次のようにして試験し、評価した。

#### (1)剥離性；

シリコン基板上にポジ型ホトレジスト OFPR-800 (東京応化工業社製)を乾燥膜厚1.35  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、次いでこれを露光し、現像したのち、

- 7 -

- 8 -

130℃で5分間ポストバークしてホトレジスト膜を得た。次に液温80℃に保持した剥離液中にホトレジスト膜を形成したシリコン基板を浸せきし、5分後、10分後及び15分後にこれらを取り出して、その剥離性を以下の基準に従って評価した。

- …5分以内に剥離する
- △…5~10分で剥離する
- ×…10分経過後も剥離しない

#### (2)耐食性；

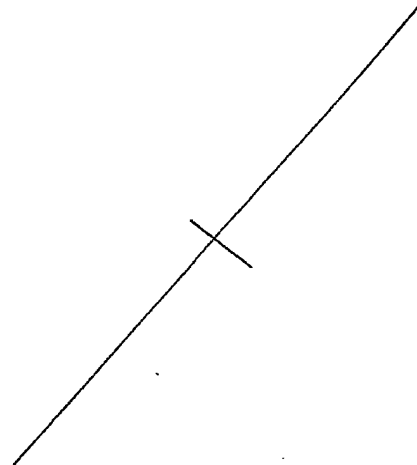
純水に剥離液を配合することで、各剥離液の10重量%水溶液を調製し、その水溶液に、パターン化されたアルミニウム層が形成されたシリコン基板を20分間浸せきし、アルミニウムの腐食の有無を目視により観察した。

- …腐食なし
- ×…腐食あり

#### 実施例1~5、比較例1~4

ジメチルスルホキシドにジエチレングリコールモノメチルエーテルと第1表に示す含窒素有機ヒドロキシ化合物とを、それぞれ所定の割合で配

合し、剥離液を調製した。このようにして得た剥離液の剥離性及び耐食性を第1表に示す。



- 9 -

- 10 -

第 1 表

例	組 成				性 質	
	ジメチルスルホキシドの含有量(重量%)	ジエチレングリコールモノメチルエーテルの含有量(重量%)	含窒素有機ヒドロキシル化合物		剥離性	耐食性
			種 類*	含有量(重量%)		
実施例 1	80	19	MBA	1	○	○
" 2	50	48	HBP	2	△	○
" 3	80	15	HBP <sub>h</sub>	5	△	○
" 4	80	19	HBP <sub>y</sub>	1	○	○
" 5	80	19	PPD	1	○	○
比較例 1	0	70	MBA	30	○	×
比較例 2	0	100	—	0	×	○
比較例 3	70	0	MBA	30	○	×
比較例 4	100	0	—	0	×	○

\* MBA: モノエタノールアミン

HBP: N-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン

HBP<sub>h</sub>: N-(2-ヒドロキシエチル)-フタルイミドHBP<sub>y</sub>: N-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジン

PPD: 3-(1-ピロリジニル)-1,2-プロペンジオール

-11-

## 実施例 6 ~ 10

ジメチルスルホキシドにジエチレングリコールジエチルエーテルと第2表に示す含窒素有機ヒドロキシル化合物とを、それぞれ所定の割合で配合し、剥離液を調製した。このようにして得た剥離液の剥離性及び耐食性を第2表に示す。

第 2 表

例	組 成				性 質	
	ジメチルスルホキシドの含有量(重量%)	ジエチレングリコールモノメチルエーテルの含有量(重量%)	含窒素有機ヒドロキシル化合物		剥離性	耐食性
			種 類*	含有量(重量%)		
実施例 6	80	19	HBP	1	○	○
" 7	80	19	HBP <sub>yd</sub>	1	○	○
" 8	80	19	HBP <sub>yd</sub>	1	○	○
" 9	80	19	HBM	1	○	○
" 10	60	37	HBP <sub>yd</sub>	3	△	○

\* HBP<sub>yd</sub>: 1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジンHBP<sub>yd</sub>: 1-(3-ヒドロキシプロピル)-2-ピロリジン

HBM: 4-(2-ヒドロキシエチル)-モルホリン

他は第1表の場合と同じ

## 実施例11~12、比較例5~7

ジメチルスルホキシドにγ-ブチロラクトンと第3表に示す含窒素有機ヒドロキシル化合物とを、それぞれ所定の割合で配合し、剝離液を調製した。このようにして得た剝離液の剝離性及び耐食性を第3表に示す。

第3表

例	組 成				性 質	
	ジメチルスルホキシドの含有量(重量%)	γ-ブチロラクトンの含有量(重量%)	含窒素有機ヒドロキシル化合物		剝離性	耐食性
			種 類*	含有量(重量%)		
実施例11	80	19	MEA	1	○	○
"12	70	28	HPPyd	2	○	○
比較例5	80	20	—	0	×	○
"6	19	80	HBP	1	×	○
"7	—	**80	HBP	1	×	○

\* 第1表及び第2表と同じ

\*\* ジエチレングリコールモノメチルエーテル19重量%を配合

-14-

## 実施例13~15

ジメチルスルホキシドに1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンと第4表に示す含窒素有機ヒドロキシル化合物とを、それぞれ所定の割合で配合し、剝離液を調製した。このようにして得た剝離液の剝離性及び耐食性を第4表に示す。

第4表

例	組 成				性 質	
	ジメチルスルホキシドの含有量(重量%)	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの含有量(重量%)	含窒素有機ヒドロキシル化合物		剝離性	耐食性
			種 類*	含有量(重量%)		
実施例13	80	19	HBP	1	○	○
"14	80	19	HBM	1	○	○
"15	80	19	HBPn	1	○	○

\* 第1表及び第2表と同じ

-15-

-16-

-17-

## 実施例 16

シリコン基板上にポジ型ホトレジスト OFPR-800  
(東京応化工業社製)を乾燥膜厚 1.0  $\mu\text{m}$  になる  
ように塗布し、次いでこれを露光し、現像したの  
ち、130  $^{\circ}\text{C}$  で 5 分間ポストバークしてホトレジス  
ト膜を得た。次いで得られたホトレジスト膜をマ  
スクとして露出したシリコン基板をフッ化水素酸  
- 硝酸系のエッチング液によりエッチング処理し  
たのち、実施例 1 と同様の剝離液を使用して 80  
 $^{\circ}\text{C}$  に保持した剝離液に浸せきすることで、エツチ  
ング処理により変質したホトレジスト膜の剝離処  
理を施したところ、5 分間で完全に剝離すること  
ができた。

比較のため、比較例 1 で使用した剝離液を使用  
して、同様の剝離処理を施したところ、15 分間  
でもホトレジスト膜の剝離ができず、また剝離液  
の温度を 120  $^{\circ}\text{C}$  に上げても、15 分間での剝離は  
できなかった。

特許出願人 東京応化工業株式会社  
代理人 阿 形 明